

# Best Available Copy

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-247150

(43)Date of publication of application : 26.09.1995

(51)Int.Cl.

C04B 24/26  
// C08F290/06

(21)Application number : 06-038494

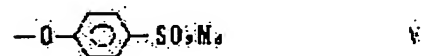
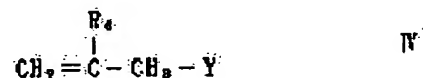
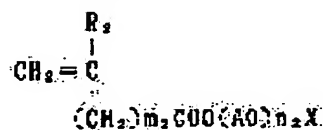
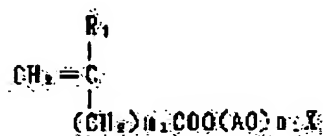
(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 09.03.1994

(72)Inventor : YAMATO FUJIO  
KITAGAWA KAZUE  
FUJITA SHUICHI  
SHIMODA MASARO  
SATO HARUYUKI**(54) CONCRETE ADMIXTURE****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To improve fluidity, fluidity-retaining property and foam-retaining property of a hydraulic composition by including a specific copolymer as an essential component.

**CONSTITUTION:** 10-99wt.% of total amount of formula I (R<sub>1</sub> is H or methyl; (m<sub>1</sub>) is 0-2; (n<sub>1</sub>) is 110-300; X is H or a 1-3C alkyl; A<sub>0</sub> is a 2-3C oxyalkylene) and 5-95wt.% of a monomer of formula II [R<sub>2</sub> is R<sub>1</sub>; m<sub>2</sub> is (m<sub>1</sub>); (n<sub>2</sub>) is 1-30] is copolymerized with 90-1wt.% of a monomer formula III and/or formula IV [R<sub>6</sub> is R<sub>1</sub>; R<sub>3</sub> to R<sub>5</sub> each is H, methyl or (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>COOM<sub>3</sub>; Y is SO<sub>3</sub>M<sub>3</sub> or formula V; M<sub>1</sub> to M<sub>4</sub> each is H, alkali (alkaline earth) metal, ammonium or a (substituted) amino] to provide the objective concrete admixture consisting of a copolymer having 1000-50000 weight-average molecular weight (measured by gel permeation chromatography/sodium polystyrene-sulfonate/water system). This admixture is blended with 5-50wt.% of well-known cement admixture such as formaldehyde condensate of naphthalenesulfonic acid salt.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 24.02.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3184698

[Date of registration] 27.04.2001

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3184698号  
(P3184698)

(45) 発行日 平成13年 7 月 9 日 (2001. 7. 9)

(24) 登録日 平成13年 4 月 27 日 (2001. 4. 27)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

C 0 4 B 24/26

C 0 4 B 24/26

F

A

E

H

// C 0 8 F 290/06

C 0 8 F 290/06

請求項の数 6 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-38494

(22) 出願日 平成 6 年 3 月 9 日 (1994. 3. 9)

(65) 公開番号 特開平7-247150

(43) 公開日 平成 7 年 9 月 26 日 (1995. 9. 26)

審査請求日 平成10年 2 月 24 日 (1998. 2. 24)

(73) 特許権者 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町 1 丁目14番10号

(72) 発明者 倭 富士桜

和歌山県和歌山市江南129-4

(72) 発明者 北川 和重

和歌山県和歌山市粟427-1

(72) 発明者 藤田 修一

和歌山県和歌山市北島287-20

(72) 発明者 下田 政朗

和歌山県和歌山市楠本1-87

(74) 代理人 100063897

弁理士 古谷 馨 (外3名)

審査官 塩見 篤史

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コンクリート混和剤

1

(57) 【特許請求の範囲】

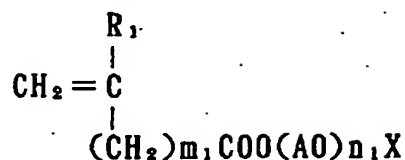
【請求項 1】 下記の一般式(a)で表される単量体(A)、下記の一般式(b)で表される単量体(B)、及び下記の一般式(c)及び/又は一般式(d)で表される単量体(C)を重合して得られる共重合体であって、該共重合体を構成する単量体(A)、単量体(B)の反応単位が、単量体(A)/単量体

2

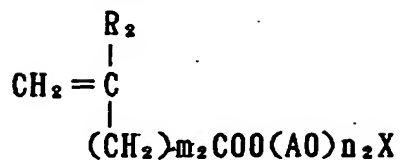
(B) = 3/97~95/5(重量%)であり、単量体(A)、単量体(B)、単量体(C)の反応単位が、単量体(A)及び単量体(B)/単量体(C) = 10/90~99/1(重量%)である共重合体を必須成分とするコンクリート混和剤。

【化 1】

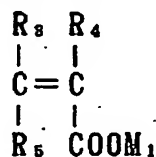
## 一般式(a)



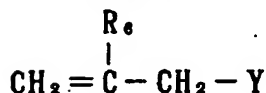
## 一般式(b)



## 一般式(c)



## 一般式(d)



(式中、 $R_1, R_2, R_3$  : 水素、メチル基  
 $R_3 \sim R_5$  : 水素、メチル基、 $(CH_2)_{m_3} COOM_2$   
 $m_1 \sim m_3$  : 0～2の整数  
 $n_1$  : 110～300の整数  
 $n_2$  : 1～30の整数  
 $AO$  : 炭素数2～3のオキシアルキレン基  
 $X$  : 水素又は炭素数1～3のアルキル基



$M_1 \sim M_4$  : 水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基、アミノ基又は置換アミノ基を表す。)

【請求項2】 共重合体を構成する単量体(A)、単量体(B)の反応単位が単量体(A)/単量体(B)=5/95～95/5(重量%)である請求項1記載のコンクリート混和剤。

【請求項3】 共重合体が、更に、単量体(A)～(C)と共重合可能な単量体を重合して得られる共重合体である請求項1又は2に記載のコンクリート混和剤。

【請求項4】 共重合体の平均分子量が、重量平均分子量(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法/標準物質ポリスチレンスルホン酸ナトリウム/水系)で5,000～500,000である請求項1～3の何れか1項記載のコンクリート混和剤。

【請求項5】 更に、公知のコンクリート混和剤を併用する請求項1～4の何れか1項に記載のコンクリート混和剤。

【請求項6】 併用する公知のコンクリート混和剤が、ナフタレンスルホン酸塩ホルムアルデヒド縮合物、メラミンスルホン酸塩ホルムアルデヒド縮合物、リグニンスルホン酸塩、フェノール・スルファニル酸塩ホルムアルデヒド縮合物、及びオキシカルボン酸塩の中から選ばれた1種以上である請求項5記載のコンクリート混和剤。

【発明の詳細な説明】

30 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はコンクリート混和剤に関する。更に詳しくは、セメントペースト、モルタル及びコンクリート等の水硬性組成物の流動性および流動保持性ならびに気泡の保持性に優れた効果を発現するコンクリート混和剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】コンクリート混和剤の中で、流動効果の大きい代表的なものに、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物(以下ナフタレン系と称す)、メラミンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物(以下メラミン系と称す)、ポリカルボン酸塩(以下ポリカルボン酸系と称す)等の高性能減水剤と呼ばれているものがある。

【0003】これらの混和剤はそれぞれ優れた特徴もある反面、問題点を有している。例えばナフタレン系やメラミン系は硬化特性に優れたものの流動保持性(スランプロスと称す)と気泡量保持性に問題点を有し、ポリカルボン酸系は硬化遅延が大きいという問題点を抱えている。

50 【0004】近年、優れた流動性を発現するポリカルボ

5

ン酸系の開発により、低添加量で分散性を得ることが可能となり、硬化遅延が改善されつつある。例えば、不飽和結合を有するポリアルキレングリコールモノエステル系単量体とアクリル酸及び／又は不飽和ジカルボン酸系単量体との共重合物類（特公昭59-18338号、特公平2-78978号、特公平2-7898号、特公平2-7901号、特公平2-11542号、特開平3-75252号、特開昭59-162163号）等の水溶性ビニル共重合体が挙げられる。

【0005】しかしながら、これらのアルキレン鎖を持つポリカルボン酸系においても気泡の連行性が高く、コンクリート製造から輸送迄の間に空気量増加による変動が極めて大きく、気泡量の品質管理（規格は気泡連行剤を併用して4%程度の管理）に苦慮しているのが現状である。これらの問題点に対し、消泡剤の配合などで対応しているが、ミキシング条件やミキサー車のアジテーター条件及び搬送時間によって空気量の増減が激しく消泡剤の添加では基本的な解決には至っておらず、混和剤自体の改善が望まれている。

【0006】更に詳しくは、従来、オキシアルキレン基を有する水溶性ビニル共重合体の優れた分散機構はオキシアルキレン鎖のグラフト構造が立体障壁となり、粒子の付着を抑制する分散機構と推察されている。このオキシアルキレン鎖は分散性を高めるためには非常に有効であるが、経時的に起泡性が高くなり、上述の問題を抱えているのが現状である。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、ポリアル

6

キレングリコールモノエステル系単量体のアルキレングリコール鎖に注目し、アルキレングリコール鎖の長さとし、起泡性および気泡安定性の関係について研究した。その結果、アルキレングリコール鎖を110モル以上の長鎖にすることで起泡性が極端に低下して破泡性が発現し、また、アルキレングリコール鎖を30モル以下の短鎖にすると起泡性が大きく、経時的に増加することを見出した。

【0008】本発明者等はこの結果をもとにアルキレングリコール鎖の長さについて鋭意検討し、長鎖と短鎖のポリアルキレングリコールモノエステル系単量体を組み合わせて特定比率で共重合することで、起泡性と気泡安定性に極めて優れた性能を発現し、低添加量で高流動性を示す、改良された水溶性ビニル共重合体を完成するに至った。

【0009】即ち、本発明は、下記の一般式(a)で表される単量体(A)、下記の一般式(b)で表される単量体(B)、及び下記の一般式(c)及び／又は一般式(d)で表される単量体(C)を重合して得られる共重合体であって、該共重合体を構成する単量体(A)、単量体(B)の反応単位が、単量体(A)/単量体(B)=3/97~95/5(重量%)であり、単量体(A)、単量体(B)、単量体(C)の反応単位が、単量体(A)及び単量体(B)/単量体(C)=10/90~99/1(重量%)である共重合体を必須成分とするコンクリート混和剤に関する。

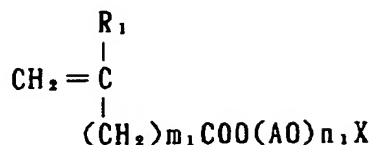
【0010】

【化2】

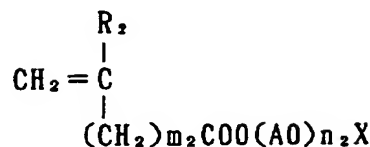
10

20

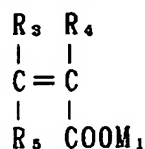
7  
一般式(a)



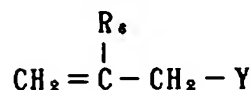
一般式(b)



一般式(c)



一般式(d)



(式中、 $R_1, R_2, R_6$  : 水素、メチル基  
 $R_3 \sim R_5$  : 水素、メチル基、 $(CH_2)_{m_2} COOM_2$   
 $m_1 \sim m_2$  : 0 ~ 2 の整数  
 $n_1$  : 110 ~ 300 の整数  
 $n_2$  : 1 ~ 30 の整数  
 $AO$  : 炭素数 2 ~ 3 のオキシアルキレン基  
 $X$  : 水素又は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基



$M_1 \sim M_4$  : 水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、  
 アンモニウム基、アミノ基又は置換アミノ基  
 を表す。)

【0011】本発明は上記の構成により、流動性、流動保持性、起泡性、気泡安定性にすぐれるものである。

【0012】本発明の如く、単量体(A)、単量体(B)を出発原料として、共重合することでアルキレングリコール鎖の分布が起泡性と気泡安定性に優れるものであり、長鎖、短鎖の平均的なアルキレングリコール鎖分布では、目的の性能は得られない。

【0013】本発明において、一般式(a)で表される単量体(A)としては、メトキシポリエチレングリコール、メトキシポリプロピレングリコール、メトキシポリエチレンポリプロピレングリコール、エトキシポリエチレングリコール、エトキシポリプロピレングリコール、エトキシポリエチレンポリプロピレングリコール、プロボキシポリエチレングリコール、プロボキシポリプロピレングリコール、プロボキシポリエチレンポリプロピレングリコール等の片末端アルキル封鎖ポリアルキレングリコールと(メタ)アクリル酸又は脂肪酸の脱水素(酸化)反応物とのエステル化物や(メタ)アクリル酸又は脂肪酸の脱水素(酸化)反応物へのエチレンオキシド、プロピレンオキシド付加物が用いられる。ポリアルキレングリコールの付加モル数が 110 ~ 300 が使用されるが、120 ~ 200 モル程度が分散性に好ましい。エチレンオキシド、プロピレンオキシドの両付加物については、ランダム付加、ブロック付加、交互付加等のいずれでも用いる

ことができる。ポリアルキレングリコールの付加モル数が 300 を越えると重合性が低下するばかりではなく、分散性も低下する。

【0014】また、110モル未満になると起泡連行性が高く、破泡性が無くなり、単量体(B)と併用して共重合した場合に目的の性能が得られず、気泡が増加して、安全性が問題となる。

【0015】本発明において一般式(b)で表される単量体(B)としては、メトキシポリエチレングリコール、メトキシポリプロピレングリコール、メトキシポリエチレンポリプロピレングリコール、エトキシポリエチレングリコール、エトキシポリプロピレングリコール、エトキシポリエチレンポリプロピレングリコール、プロボキシポリエチレングリコール、プロボキシポリプロピレングリコール、プロボキシポリエチレンポリプロピレングリコール等の片末端アルキル封鎖ポリアルキレングリコールと(メタ)アクリル酸又は脂肪酸の脱水素(酸化)反応物とのエステル化物や(メタ)アクリル酸又は脂肪酸の脱水素(酸化)反応物へのエチレンオキシド、プロピレンオキシド付加物が用いられる。ポリアルキレングリコールの付加モル数が 1 ~ 30 が使用されるが、ポリアルキレングリコールの付加モル数が 30 を越えると、単量体(A)と併用共重合しても目的の起泡性、気泡安定性が得られない。また、分散性を考慮するとポリアルキレング

リコールの付加モル数が3～30程度が好ましい。

【0016】また、一般式(c)で表される化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸及びこれらの金属塩が挙げられる。また、不飽和ジカルボン酸系単量体としては、無水マレイン酸、マレイン酸、無水イタコン酸、イタコン酸、無水シトラコン酸、シトラコン酸、フマル酸、又はこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、アミン塩等が使用される。

【0017】一般式(d)で表される化合物としては、ア

リルスルホン酸、メタリルスルホン酸又はこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、アミン塩等が使用される。

【0018】本発明の共重合体を構成する単量体(A)、単量体(B)の反応単位が単量体(A)/単量体(B) = 5/95～95/5 (重量%)の範囲が適しており、より好ましくは、単量体(A)/単量体(B) = 10/90～30/70 (重量%)の範囲がよい。

【0019】本発明の共重合体を構成する単量体(A)及び単量体(B)、単量体(C)の反応単位が単量体(A)及び単量体(B)/単量体(C) = 10/90～99/1 (重量%)の範囲が分散性と気泡安定性に適しており、より好ましくは単量体(A)及び単量体(B)/単量体(C) = 30/70～95/5 (重量%)の範囲がよい。

【0020】また、本発明における共重合体は、本発明の効果を損なわない範囲内で他の共重合可能な単量体と共重合させてもよい。例えば、アクリロニトリル、アクリル酸エステル、アクリルアミド、メタクリルアミド、スチレン、スチレンスルホン酸等が挙げられる。

【0021】本発明の共重合体の重量平均分子量(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法/ポリスチレンスルホン酸換算)は5,000～500,000の範囲が良く、5,000～100,000の範囲がより分散性に好ましい。

【0022】重量平均分子量が5,000未満では分散性が充分でなく、また、500,000を越えると凝集性がでるために好ましくない。

【0023】更に、本発明のコンクリート混和剤は公知のセメント混和剤と併用することが可能である。公知のセメント混和剤の一例を挙げれば、ナフタレンスルホン酸塩ホルムアルデヒド縮合物、メラミンスルホン酸塩ホルムアルデヒド縮合物、リグニンスルホン酸塩、フェノール・スルファニル酸塩ホルムアルデヒド縮合物、オキシカルボン酸塩等が挙げられる。併用割合としてはコンクリート混和剤中において、5～50重量%が好ましい。

【0024】本発明の重合体の製造方法は公知の方法で製造することができる。例えば、特開昭59-162163号、特公平2-11542号、特公平2-7901号、特公平2-7897号等の方法が挙げられる。

【0025】溶液重合に用いられる溶剤としては、水、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルア

ルコール、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、n-ヘキサン、脂肪族炭化水素、酢酸エチル、アセトン、メチルエチルケトン等が挙げられる。取扱いと反応設備から考慮すると水および炭素数1～4のアルコールが好ましい。

【0026】水系の重合開始剤としては、アンモニウムまたはアルカリ金属の過硫酸塩あるいは過酸化水素等の水溶性開始剤が使用される。水系以外の溶液重合にはベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等が重合開始剤として使用される。

【0027】また、重合開始剤と併用して、連鎖移動剤として亜硫酸ナトリウムやメルカプトエタノールやアミン化合物を使用することも可能であり、これら重合開始剤あるいは連鎖移動剤を適宜選択して用いることができる。

【0028】また、本発明のコンクリート混和剤のコンクリートへの添加量はセメントに対して固形分で0.02～1.0重量%が好ましく、0.05～0.5重量%がより好ましい。

【0029】尚、本発明のコンクリート混和剤は公知の添加剤(材)と併用することができる。例えば、AE剤、AE減水剤、流動化剤、高性能減水剤、遅延剤、早強剤、促進剤、起泡剤、発泡剤、消泡剤、増粘剤、防水剤、防泡剤や珪砂、高炉スラグ、フライアッシュ、シリカヒューム等が挙げられる。

【0030】さらに本発明のコンクリート混和剤は水硬性のセメント類を組成とするセメントペーストやモルタル、コンクリート等に添加するものであり、その内容について限定されるものではない。

【0031】

【実施例】以下、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、以下の例における部および%は、重量部および重量%である。

【0032】本発明の重合に使用した単量体(A)及び単量体(B)の内容と単量体(A)及び単量体(B)の共重合構成比を以下に示す。

#### 単量体(A)及び単量体(B)の内容

A-1: ポリエチレングリコールモノアクリレート (エチレンオキシド付加モル数=118)

A-2: ポリエチレングリコールモノメタクリレート (エチレンオキシド付加モル数=150)

A-3: ポリエチレンポリプロピレングリコールモノメタクリレート (エチレンオキシド付加モル数=265、プロピレンオキシド付加モル数=5のブロック付加物)

A-4 (比較): ポリエチレングリコールモノメタクリレート (エチレンオキシド付加モル数=350)

B-1: ポリエチレングリコールモノアクリレート (エチレンオキシド付加モル数=3)

B-2: ポリエチレングリコールモノメタクリレート

(エチレンオキシド付加モル数=9)

B-3: ポリエチレンポリプロピレングリコールモノメタクリレート (エチレンオキシド付加モル数=23、プロピレンオキシド付加モル数=3のブロック付加物)

B-4 (比較): ポリエチレングリコールモノメタクリレート (エチレンオキシド付加モル数=85)

#### 単量体(A)/単量体(B)の共重合構成比

構成-1: A-1/B-1 (重量%) = 10/90

構成-2: A-1/B-2 (重量%) = 20/80

構成-3: A-2/B-3 (重量%) = 30/70

構成-4: A-3/B-2 (重量%) = 3/97

構成-5: A-4

構成-6: A-4/B-2 (重量%) = 30/70

構成-7: B-4

構成-8: A-1/B-4 (重量%) = 10/90。

【0033】以下に単量体(A)及び単量体(B)の共重合体を示す構成-1~構成-8と単量体(C)又は単量体(C)及び共重合可能な単量体との共重合体の製造例を以下に示す。

#### 製造例1

攪拌機付き反応容器に水 150g を仕込み、窒素雰囲気中で75℃まで昇温した。構成-1を36gとアクリル酸68gを混合したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液0.01モル及び2-メルカプトエタノール5gの3者をそれぞれ同時に反応系に2時間かけて滴下し、1時間同温度(75℃)で熟成する。熟成後95℃に昇温して、36%過酸化水素15gを1時間かけて滴下し、2時間同温度(95℃)で熟成する。熟成終了後、48%水酸化ナトリウムをアクリル酸に対して0.7モル加えて中和、分子量25,000の共重合体を得た。

#### 【0034】製造例2

攪拌機付き反応容器に水 300g を仕込み、窒素雰囲気中で75℃まで昇温した。構成-1を144gとメタクリル酸67gを混合したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液0.02モル及び2-メルカプトエタノール2gの3者をそれぞれ同時に反応系に2時間かけて滴下し、1時間同温度(75℃)で熟成する。熟成後95℃に昇温して、36%過酸化水素10gを1時間かけて滴下し、2時間同温度(95℃)で熟成する。熟成終了後、48%水酸化ナトリウムをメタクリル酸に対して0.7モル加えて中和、分子量32,000の共重合体を得た。

#### 【0035】製造例3

攪拌機付き反応容器に水 370g を仕込み、窒素雰囲気中で75℃まで昇温した。構成-1を215gとマレイン酸モノナトリウム71g、アリルスルホン酸ナトリウム20gを混合したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液0.01モル及び2-メルカプトエタノール3gの3者をそれぞれ同時に反応系に2時間かけて滴下し、1時間同温度(75℃)で熟成する。熟成後95℃に昇温して、36%過酸化水素15gを1時間かけて滴下し、2時間同温度(95℃)で

熟成する。熟成終了後、10%水酸化ナトリウムを加えてpH7に中和、分子量38,000の共重合体を得た。

#### 【0036】製造例4

攪拌機付き反応容器に水 300g を仕込み、窒素雰囲気中で75℃まで昇温した。構成-2を145gとメタクリル酸76gを混合したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液0.02モル及び2-メルカプトエタノール3gの3者をそれぞれ同時に反応系に2時間かけて滴下し、1時間同温度(75℃)で熟成する。熟成後95℃に昇温して、36%過酸化水素10gを1時間かけて滴下し、2時間同温度(95℃)で熟成する。熟成終了後、48%水酸化ナトリウムをメタクリル酸に対して0.7モル加えて中和、分子量45,000の共重合体を得た。

#### 【0037】製造例5

攪拌機付き反応容器に水 400g を仕込み、窒素雰囲気中で75℃まで昇温した。構成-3を276gとアクリル酸57g、メタリルスルホン酸ナトリウム20gを混合したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液0.02モル及び2-メルカプトエタノール3gの3者をそれぞれ同時に反応系に2時間かけて滴下し、1時間同温度(75℃)で熟成する。熟成後95℃に昇温して、36%過酸化水素10gを1時間かけて滴下し、2時間同温度(95℃)で熟成する。熟成終了後、48%水酸化ナトリウムをアクリル酸に対して0.7モル加えて中和、分子量57,000の共重合体を得た。

#### 【0038】製造例6

攪拌機付き反応容器に水1000gを仕込み、窒素雰囲気中で75℃まで昇温した。構成-4を624gとメタリルスルホン酸ナトリウム95gを混合したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液0.02モル及び2-メルカプトエタノール3gの3者をそれぞれ同時に反応系に2時間かけて滴下し、1時間同温度(75℃)で熟成する。熟成後95℃に昇温して、36%過酸化水素10gを1時間かけて滴下し、2時間同温度(95℃)で熟成する。熟成終了後、10%水酸化ナトリウムを加えてpH7に中和、分子量98,000の共重合体を得た。

#### 【0039】製造例7

攪拌機付き反応容器に水 400g を仕込み、窒素雰囲気中で75℃まで昇温した。構成-3を276gとアクリル酸57g、メタリルスルホン酸ナトリウム76g、スチレンスルホン酸ナトリウム10gを混合したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液0.02モル及び2-メルカプトエタノール3gの3者をそれぞれ同時に反応系に2時間かけて滴下し、1時間同温度(75℃)で熟成する。熟成後95℃に昇温して、36%過酸化水素10gを1時間かけて滴下し、2時間同温度(95℃)で熟成する。熟成終了後、48%水酸化ナトリウムをアクリル酸に対して0.7モル加えて中和、分子量57,000の共重合体を得た。

#### 【0040】比較製造例8

攪拌機付き反応容器に水 250g を仕込み、窒素雰囲気中で75℃まで昇温した。構成-5を154gとメタクリル酸

76 g を混合したものと 20% 過硫酸アンモニウム水溶液 0.01 モル及び 2-メルカプトエタノール 7 g の 3 者をそれぞれ同時に反応系に 2 時間かけて滴下し、1 時間同温度 (75℃) で熟成する。熟成後 95℃ に昇温して、36% 過酸化水素 21 g を 1 時間かけて滴下し、2 時間同温度 (95℃) で熟成する。熟成終了後、48% 水酸化ナトリウムをメタクリル酸に対して 0.7 モル加えて中和、分子量 145,000 の共重合体を得た。

#### 【0041】比較製造例 9

攪拌機付き反応容器に水 600 g を仕込み、窒素雰囲気中で 75℃ まで昇温した。構成-6 を 495 g とアクリル酸 65 g を混合したものと 20% 過硫酸アンモニウム水溶液 0.01 モル及び 2-メルカプトエタノール 5 g の 3 者をそれぞれ同時に反応系に 2 時間かけて滴下し、1 時間同温度 (75℃) で熟成する。熟成後 95℃ に昇温して、36% 過酸化水素 15 g を 1 時間かけて滴下し、2 時間同温度 (95℃) で熟成する。熟成終了後、48% 水酸化ナトリウムをアクリル酸に対して 0.7 モル加えて中和、分子量 65,000 の共重合体を得た。

#### 【0042】比較製造例 10

攪拌機付き反応容器に水 450 g を仕込み、窒素雰囲気中で 75℃ まで昇温した。構成-7 を 286 g とアクリル酸 65 g を混合したものと 20% 過硫酸アンモニウム水溶液 0.01 モル及び 2-メルカプトエタノール 5 g の 3 者をそれぞれ同時に反応系に 2 時間かけて滴下し、1 時間同温度 (75℃) で熟成する。熟成後 95℃ に昇温して、36% 過酸化水素 15 g を 1 時間かけて滴下し、2 時間同温度 (95℃) で熟成する。熟成終了後、48% 水酸化ナトリウムをアクリル酸に対して 0.7 モル加えて中和、分子量 32,000 の共重合体を得た。

#### 【0043】比較製造例 11

攪拌機付き反応容器に水 250 g を仕込み、窒素雰囲気中で 75℃ まで昇温した。構成-8 を 46 g とアクリル酸 65 g を混合したものと 20% 過硫酸アンモニウム水溶液 0.01 モル及び 2-メルカプトエタノール 6 g の 3 者をそれぞれ同時に反応系に 2 時間かけて滴下し、1 時間同温度 (75℃) で熟成する。熟成後 95℃ に昇温して、36% 過酸化水素 16 g を 1 時間かけて滴下し、2 時間同温度 (95℃) で熟成する。熟成終了後、48% 水酸化ナトリウムをアクリル酸に対して 0.7 モル加えて中和、分子量 97,000 の共重合体を得た。

【0044】共重合体の比較重合体の他に、実施例に使用した分散剤の内容と記号を以下に示す。

分散剤の記号 NS：ナフタレン系混和剤 (マイテイ 150；花王 (株) 製)

分散剤の記号 MS：メラミン系混和剤 (マイテイ 150V-2；花王 (株) 製)。

#### 【0045】コンクリート混和剤としての評価

コンクリートの配合条件を表 1 に示す。

#### 【0046】

10 【表 1】

コンクリート配合と使用材料

W/C (%)	s/a (%)	単 位 量 (kg/m <sup>3</sup> )			
		C	W	S	G
40.0	43.0	400	160	766	1030
<b>使用材料</b>					
W：水道水					
C：中央普通ポルトランドセメント					
比重=3.16					
S：紀の川産川砂 比重=2.56					
G：宝塚産砕石 比重=2.62					
s/a：砂/砂+砂利 (容積率)					

20

30

【0047】コンクリートの製造は、表 1 に示すコンクリート配合により、材料と混和剤を傾胴ミキサーで 25 rpm×3 分間混練りして調整した。空気量と流動性 (スランプ値) を測定後、さらに 4 rpm で 60 分間回転させ、60 分後の空気量とスランプ値 (cm) を測定した。コンクリート調整後、空気量が 4±0.5% になるように気泡連行剤 (ピンゾール：山宗化学社製) および消泡剤 (ニコフィックス：日華化学社製) で調整した。また、初期スランプ値が 20±1 cm になるように本発明及び比較混和剤の添加量で調整した (添加量はセメントに対する添加量を表す)。スランプ値は JIS-A1101 法により測定した。測定結果を表 2 に示す。

#### 【0048】

40 【表 2】



15

16

区分	混和剤記号	添加量*1 (%)	空気量 (%)		スランプ値 (cm)	
			直 後	60分後	直 後	60分後
本 発 明 品	製造例 1	0.27	4.1	3.8	20.5	16.5
	製造例 2	0.25	4.2	4.0	20.0	16.5
	製造例 3	0.21	4.0	3.9	20.5	16.0
	製造例 4	0.23	4.3	4.0	20.5	16.5
	製造例 5	0.24	4.1	3.8	20.0	16.5
	製造例 6	0.22	4.2	3.9	19.5	17.5
	製造例 7	0.24	4.3	3.8	20.5	16.0
	製造例 3 + NS	0.20 0.10	4.2	3.8	20.5	17.5
	製造例 3 + MS	0.20 0.11	4.0	3.7	20.0	16.0
	製造例 8	0.42	4.3	2.5	20.0	12.5
比 較 品	製造例 9	0.35	4.1	2.8	20.0	13.0
	製造例 10	0.28	4.3	5.9	20.5	15.7
	製造例 11	0.35	4.1	5.8	20.5	11.5
	NS	0.56	4.0	2.2	20.0	9.5
	MS	0.57	4.2	2.5	20.5	9.0

\* 1 : セメントに対する固形分換算

## 【0049】評価結果

表2で明らかなように、本発明の混和剤は比較品に比べて顕著な気泡保持性が認められる。しかも流動性に優れ、スランプの経時変化も少ない優れた効果を示すものである。

## \* 【0050】

【発明の効果】本発明によるコンクリート混和剤をセメント組成物に添加すれば、長時間にわたり空気量と流動性の変化が少ないことから、コンクリートの品質管理が容易となる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C 0 4 B 111:32

識別記号

F I

(72)発明者 佐藤 治之

和歌山県和歌山市西浜1130

(56)参考文献 特開 平7-223852 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, D B名)

C04B 24/26

1. JP,3184698,B

**CONCRETE ADMIXTURE**

**Patent number:** JP7247150  
**Publication date:** 1995-09-26  
**Inventor:** YAMATO FUJIO; KITAGAWA KAZUE; FUJITA SHUICHI; SHIMODA MASARO; SATO HARUYUKI  
**Applicant:** KAO CORP  
**Classification:**  
- **international:** **C04B24/20; C04B24/26; C04B24/00; (IPC1-7):**  
C08F290/06; C04B24/26  
- **europaean:** C04B24/20; C04B24/26V  
**Application number:** JP19940038494 19940309  
**Priority number(s):** JP19940038494 19940309

**Report a data error here**

**Abstract of JP7247150**

**PURPOSE:**To improve fluidity, fluidity-retaining property and foam-retaining property of a hydraulic composition by including a specific copolymer as an essential component. **CONSTITUTION:**10-99wt.% of total amount f 5-95wt.% of formula I (R1 is H or methyl; (m1) is 0-2; (n1) is 110-300; X is H or a 1-3C alkyl; A0 is a 2-3C oxyalkylene) and 5-95wt.% of a monomer of formula II [R2 is R1; m2 is (m1); (n2) is 1-30] is copolymerized with 90-1wt.% of a monomer formula II and/or formula IV [R6 is R1; R3 to R5 each is H, methyl or (CH2)m3COOM3; Y is SO3M3 or formula V; M1 to M4 each is H, alkali (alkaline earth) metal, ammonium or a (substituted) amino] to provide the objective concrete admixture consisting of a copolymer having 1000-50000 weight-average molecular weight (measured by gel permeation chromatography/sodium polystyrene-sulfonate/water system). This admixture is blended with 5-50wt.% of well-known cement admixture such as formaldehyde condensate of naphthalenesulfonic acid salt.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

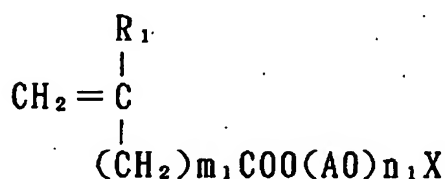
## CLAIMS

(57) [Claim(s)]

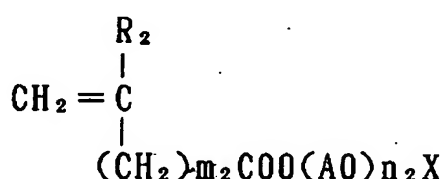
[Claim 1] The monomer (A) expressed with the following general formula (a), the monomer expressed with the following general formula (b) (B), And it is the copolymer obtained by carrying out the polymerization of the monomer (C) expressed with a following general formula (c) and/or a following general formula (d). The reaction units of a monomer (A) and a monomer (B) which constitute this copolymer are (Monomer A) / (Monomer B) = 3 / 97 - 95/5 (% of the weight). Concrete admixture with which the reaction unit of a monomer (A), a monomer (B), and a monomer (C) uses as an indispensable component the copolymer which are a monomer (A) and (Monomer B) / (Monomer C) = 10 / 90 - 99/1 (% of the weight).

[Formula 1]

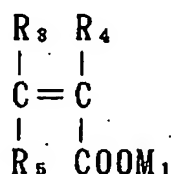
## 一般式(a)



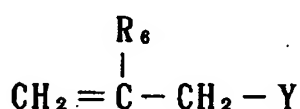
## 一般式(b)



## 一般式(c)



## 一般式(d)



(式中、 $R_1, R_2, R_6$  : 水素、メチル基  
 $R_3 \sim R_5$  : 水素、メチル基、 $(CH_2)_{m_3} COOM_2$   
 $m_1 \sim m_3$  : 0 ~ 2 の整数  
 $n_1$  : 110 ~ 300 の整数  
 $n_2$  : 1 ~ 30 の整数  
 $AO$  : 炭素数 2 ~ 3 のオキシアルキレン基  
 $X$  : 水素又は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基

$Y$  :  $SO_3M_3$ 、 $-O-\text{C}_6\text{H}_4-SO_3M_4$

$M_1 \sim M_4$  : 水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基、アミノ基又は置換アミノ基を表す。)

[Claim 2] Concrete admixture according to claim 1 whose reaction units of a monomer (A) and a monomer (B) which constitute a copolymer are (Monomer A) / (Monomer B) = 5 / 95 - 95/5 (% of the weight).

[Claim 3] Concrete admixture according to claim 1 or 2 which is the copolymer obtained by a copolymer

carrying out the polymerization of the monomer in which monomer (A) - (C) and copolymerization are still more possible.

[Claim 4] Concrete admixture of claim 1-3 whose average molecular weight of a copolymer is 5,000-500,000 in weight average molecular weight (the gel-permeation-chromatography method / reference-material sodium polystyrene sulfonate / drainage system) given in any 1 term.

[Claim 5] Furthermore, concrete admixture given in any 1 term of claims 1-4 which use well-known concrete admixture together.

[Claim 6] Concrete admixture according to claim 5 whose well-known concrete admixture used together is one or more sorts chosen from a naphthalene sulfonate formaldehyde condensate, a melamine sulfonate formaldehyde condensate, a ligninsulfonic acid salt, a phenol sulfanilic-acid salt formaldehyde condensate, and a hydroxy acid salt.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to concrete admixture. Furthermore, it is related with the concrete admixture which discovers the effectiveness excellent in the fluidity of hydraulic constituents, such as cement paste, mortar, and concrete, flow holdout, and the holdout of air bubbles in detail.

[0002]

[Description of the Prior Art] the inside of concrete admixture -- the typical large thing of a convection effect -- naphthalene sulfonic-acid formaldehyde condensate (a naphthalene system is called below) Melamine sulfonic-acid formaldehyde condensate (a melamine system is called below) Polycarboxylic acid salt (a polycarboxylic acid system is called below) etc. -- there are some which are called the high-range water reducing agent.

[0003] Such admixture has the trouble, respectively, while there is the outstanding description. For example, a naphthalene system and a melamine system are flow holdout although excelled in a hardening property. (slump loss is called) Having a trouble in the amount holdout of air bubbles, the polycarboxylic acid system is holding the trouble that hardening delay is large.

[0004] Development of the polycarboxylic acid system which discovers the outstanding fluidity enables it to acquire dispersibility with a low addition in recent years, and hardening delay is being improved. for example, copolymerization objects with the polyalkylene glycol monoester system monomer, acrylic acid, and/or partial saturation dicarboxylic acid system monomer which have an unsaturated bond (JP,59-18338,B, JP,2-78978,B, JP,2-7898,B, JP,2-7901,B, JP,2-11542,B, JP,3-75252,A, JP,59-162163,A) etc. -- a water-soluble vinyl copolymer is mentioned.

[0005] However, also in a polycarboxylic acid system with these alkylene chains, the taking nature of air bubbles is high, fluctuation by the increment in an air content is very large to from concrete manufacture before transportation, and it is quality control of the amount of air bubbles. (specification uses a cellular taking agent together and is about 4% of management) The present condition is that it is anxious. Although it corresponds by combination of a defoaming agent etc. to these troubles, the change in an air content does not result in solution intense and fundamental in addition of a defoaming agent, but an improvement of the admixture itself is desired by mixing conditions, the agitator conditions of a concrete mixer truck, and conveyance time amount.

[0006] Furthermore, in detail, the graft structure of an oxy-alkylene chain serves as a solid obstruction, and the distributed device which was excellent in the water-soluble vinyl copolymer which has an oxy-alkylene group is conventionally imagined to be the distributed device which controls adhesion of a particle. Although this oxy-alkylene chain is very effective in order to raise dispersibility, the present condition is foamability's becoming high with time and having the above-mentioned problem.

[0007]

[Means for Solving the Problem] this invention person etc. inquired paying attention to the alkylene glycol chain of a polyalkylene glycol monoester system monomer about the relation between the die length of an alkylene glycol chain, foamability, and cellular stability. Consequently, alkylene glycol chain When foamability fell extremely by making it long-chain [ of 110 mols or more ], and foam breaking was discovered and the alkylene glycol chain was used as the short chain 30 mols or less, foamability was large and found out increasing with time.

[0008] this invention person etc. examines the length of an alkylene glycol chain wholeheartedly based on this result, is copolymerizing by the specific ratio combining the polyalkylene glycol monoester system monomer of long-chain and a short chain, discovers the engine performance which was extremely excellent

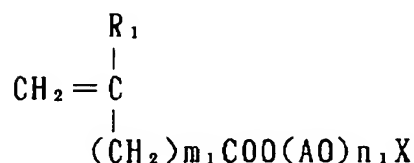
in foamability and cellular stability, and came to complete the improved water-soluble vinyl copolymer in which a high fluidity is shown with a low addition.

[0009] Namely, the monomer (A) as which this invention is expressed in the following general formula (a), the monomer expressed with the following general formula (b) (B), And it is the copolymer obtained by carrying out the polymerization of the monomer (C) expressed with a following general formula (c) and/or a following general formula (d). The reaction units of a monomer (A) and a monomer (B) which constitute this copolymer are (Monomer A) / (Monomer B) = 3 / 97 - 95/5 (% of the weight). The reaction unit of a monomer (A), a monomer (B), and a monomer (C) is related with the concrete admixture which uses as an indispensable component the copolymer which are a monomer (A) and (Monomer B) / (Monomer C) = 10 / 90 - 99/1 (% of the weight).

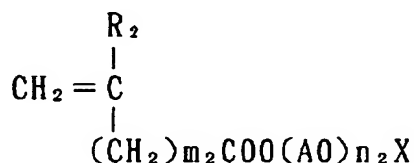
[0010]

[Formula 2]

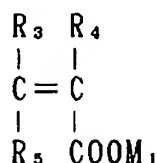
一般式(a)



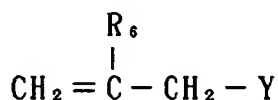
一般式(b)



一般式(c)



一般式(d)



(式中、 $R_1, R_2, R_6$  : 水素、メチル基  
 $R_3 \sim R_5$  : 水素、メチル基、 $(CH_2)_{m_3} COOM_2$   
 $m_1 \sim m_3$  : 0 ~ 2 の整数  
 $n_1$  : 110 ~ 300 の整数  
 $n_2$  : 1 ~ 30 の整数  
 $AO$  : 炭素数 2 ~ 3 のオキシアルキレン基  
 $X$  : 水素又は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基

$Y$  :  $SO_3M_3$ 、 $-O-\text{C}_6\text{H}_4-SO_3M_4$

$M_1 \sim M_4$  : 水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基、アミノ基又は置換アミノ基

を表す。)

[0011] This invention is excellent in a fluidity, flow holdout, foamability, and cellular stability with the above-mentioned configuration.

[0012] Like this invention, it is a monomer (A). Monomer (B) It considers as a start raw material, distribution of an alkylene glycol chain is not excellent in foamability and cellular stability copolymerizing, and the engine performance of the purpose is not obtained in average alkylene glycol chain distribution of long-chain and a short chain.

[0013] this invention -- setting -- general formula (a) Monomer (A) expressed \*\*\*\*\* -- A methoxy polyethylene glycol, a methoxy polypropylene glycol, A methoxy polyethylene polypropylene glycol, an ethoxy polyethylene glycol, An ethoxy polypropylene glycol, an ethoxy polyethylene polypropylene glycol, A propoxy polyethylene glycol, a propoxy polypropylene glycol, piece end alkyl blockade polyalkylene glycols, such as a propoxy polyethylene polypropylene glycol (meta) Dehydrogenation of an acrylic acid or a fatty acid (oxidation) Esterification object with a reactant (meta) Dehydrogenation of an acrylic acid or a fatty acid (Oxidization) The ethylene oxide to a reactant and a propylene oxide addition product are used. The number of addition mols of a polyalkylene glycol 110-300 Although used, it is 120-200. About a mol is desirable to dispersibility. About both the addition products of ethylene oxide and propylene oxide, mutual

either random addition and block addition or addition etc. can be used. The number of addition mols of a polyalkylene glycol If 300 is exceeded, not only polymerization nature falls, but dispersibility will fall. [0014] Moreover, when it becomes less than 110 mols, foam formation taking nature is high, foam breaking is lost, and it is a monomer (B). It uses together, when it copolymerizes, the engine performance of the purpose is not obtained, but air bubbles increase, and safety poses a problem.

[0015] this invention -- setting -- general formula (b) Monomer (B) expressed \*\*\*\*\* -- A methoxy polyethylene glycol, a methoxy polypropylene glycol, A methoxy polyethylene polypropylene glycol, an ethoxy polyethylene glycol, An ethoxy polypropylene glycol, an ethoxy polyethylene polypropylene glycol, A propoxy polyethylene glycol, a propoxy polypropylene glycol, piece end alkyl blockade polyalkylene glycols, such as a propoxy polyethylene polypropylene glycol (meta) Dehydrogenation of an acrylic acid or a fatty acid (oxidation) Esterification object with a reactant (meta) Dehydrogenation of an acrylic acid or a fatty acid (Oxidization) The ethylene oxide to a reactant and a propylene oxide addition product are used. It is a monomer (A) when the number of addition mols of a polyalkylene glycol exceeds 30, although 1-30 are used for the number of addition mols of a polyalkylene glycol. Even if it carries out concomitant use copolymerization, the target foamability and cellular stability are not acquired. Moreover, when dispersibility is taken into consideration, three to about 30 have the desirable number of addition mols of a polyalkylene glycol.

[0016] Moreover, general formula (c) As a compound expressed, an acrylic acid, a methacrylic acid, crotonic acids, and these metal salts are mentioned. Moreover, as a partial saturation dicarboxylic acid system monomer, a maleic anhydride, a maleic acid, itaconic acid anhydride, an itaconic acid, an anhydrous citraconic acid, a citraconic acid, fumaric acids or these alkali-metal salts, an alkaline-earth-metal salt, ammonium salt, an amine salt, etc. are used.

[0017] General formula (d) As a compound expressed, an allyl compound sulfonic acid, metallyl sulfonic acids or these alkali-metal salts, an alkaline-earth-metal salt, ammonium salt, an amine salt, etc. are used.

[0018] Monomer which constitutes the copolymer of this invention (A) Monomer (B) A reaction unit is (Monomer A) / monomer (B). = 5 / 95 - 95/5 (% of the weight) The range is suitable and they are (Monomer A) / monomer (B) more preferably. = 10 / 90 - 30/70 (% of the weight) The range is good.

[0019] Monomer which constitutes the copolymer of this invention (A) And monomer (B) Monomer (C) A reaction unit is a monomer (A). And (Monomer B) / monomer (C) = 10 / 90 - 99/1 (% of the weight) The range is suitable for dispersibility and cellular stability. It is a monomer (A) more preferably. And (Monomer B) / monomer (C) = 30 / 70 - 95/5 (% of the weight) The range is good.

[0020] Moreover, copolymerization of the copolymer in this invention may be carried out to the monomer in which other copolymerization is possible within limits which do not spoil the effectiveness of this invention. For example, acrylonitrile, acrylic ester, acrylamide, methacrylamide, styrene, a styrene sulfonic acid, etc. are mentioned.

[0021] The weight average molecular weight (the gel-permeation-chromatography method / polystyrene sulfonate conversion) of the copolymer of this invention has the good range of 5,000-500,000, and its range of 5,000-100,000 is more desirable to dispersibility.

[0022] It is not desirable in order that coherent may come out, if dispersibility of weight average molecular weight is not enough at less than 5,000 and it exceeds 500,000.

[0023] Furthermore, the concrete admixture of this invention can be used together with well-known cement admixture. If an example of well-known cement admixture is given, a naphthalene sulfonate formaldehyde condensate, a melamine sulfonate formaldehyde condensate, a ligninsulfonic acid salt, a phenol sulfanilic-acid salt formaldehyde condensate, a hydroxy acid salt, etc. will be mentioned. As a concomitant use rate, 5 - 50 % of the weight is desirable in concrete admixture.

[0024] The manufacture approach of the polymer of this invention can be manufactured by the well-known approach. For example, approaches, such as JP,59-162163,A, JP,2-11542,B, JP,2-7901,B, and JP,2-7897,B, are mentioned.

[0025] As a solvent used for solution polymerization, water, methyl alcohol, ethyl alcohol, isopropyl alcohol, benzene, toluene, a xylene, a cyclohexane, n-hexane, aliphatic hydrocarbon, ethyl acetate, an acetone, a methyl ethyl ketone, etc. are mentioned. When it takes into consideration from handling and a reaction facility, water and the alcohol of carbon numbers 1-4 are desirable.

[0026] As a polymerization initiator of a drainage system, water-soluble initiators, such as persulfate of ammonium or alkali metal or a hydrogen peroxide, are used. Benzoyl peroxide, lauroyl peroxide, etc. are used for solution polymerization other than a drainage system as a polymerization initiator.

[0027] Moreover, it can use together with a polymerization initiator, and it is also possible to use a sodium



sulfite, mercaptoethanol, and an amine compound as a chain transfer agent, and these polymerization initiators or a chain transfer agent can be chosen suitably, and can be used.

[0028] Moreover, the addition to the concrete of the concrete admixture of this invention is 0.02-1.0 at solid content to cement. Weight % is desirable and it is 0.05-0.5. Weight % is more desirable.

[0029] In addition, the concrete admixture of this invention is a well-known additive. (\*\*) It can use together. For example, an AE agent, an AE water-reducing agent, a plasticizer, a high-range water reducing agent, a retarder, a high-early-strength agent, an accelerator, a frothing agent, a foaming agent, a defoaming agent, a thickener, a waterproofing agent, a \*\*\*\* agent, silica sand, a blast furnace slag, fly ash, silica fume, etc. are mentioned.

[0030] Furthermore, it adds neither to the cement paste which considers the cement of a hydraulic property as a presentation, nor mortar, concrete, etc., and the concrete admixture of this invention is not limited about the contents.

[0031]

[Example] Hereafter, although this invention is explained concretely, this invention is not limited to these examples. In addition, the section and % in the following examples are weight section and weight %.

[0032] Monomer used for the polymerization of this invention (A) And monomer (B) The contents and monomer (A) And monomer (B) Copolymerization percentage is shown below.

monomer (A) And a monomer (B) \*\*\*\*\* A-1:polyethylene-glycol monoacrylate (The number of ethylene oxide addition mols = 118) A-2: -- polyethylene glycol monomethacrylate (the number of ethylene oxide addition mols = 150) (the number of ethylene oxide addition mols -- =265 --) A-3:polyethylene polypropylene glycol monomethacrylate The number of propylene oxide addition mols = The block addition product A-4 of 5 (Comparison) : -- polyethylene glycol monomethacrylate B-1 : (The number of ethylene oxide addition mols = 350) polyethylene-glycol monoacrylate (number of ethylene oxide addition mols = 3) B-2: -- polyethylene glycol monomethacrylate (the number of ethylene oxide addition mols = 9) B-3:polyethylene polypropylene glycol monomethacrylate (The number of ethylene oxide addition mols = 23 and number of propylene oxide addition mols = 3 block addition products) B-4 (comparison) : -- polyethylene glycol monomethacrylate (the number of ethylene oxide addition mols = 85) (Monomer A) / monomer (B) The \*\*\*\*\* percentage configuration -1:A-1 / B-1 (% of the weight) =10/90 configuration -2:A-1 / B-2 (% of the weight) =20/80 configuration -3:A-2 / B-3 (% of the weight) =30/70 configuration -4:A-3 / B-2 (% of the weight) =3 / -5:A-97 configuration 4 configuration -6:A-4 / B-2 (% of the weight) =30 / -7:B-70 configuration 4 configuration -8:A-1 / B-4 (% of the weight) = 10/90.

[0033] It is a monomer (A) below. And monomer (B) The configuration -1 - the configuration -8, and monomer (C) which show a copolymer Or monomer (C) And the example of manufacture of a copolymer with the monomer which can be copolymerized is shown below.

It is water to a reaction container with example of manufacture 1 agitator. 150g was taught and the temperature up was carried out to 75 degrees C in nitrogen-gas-atmosphere mind. It is dropped applying what mixed 36g and 68g of acrylic acids for the configuration -1, 0.01 mols of 20% ammonium persulfate water solutions, and three 2-mercaptoethanol 5g persons to coincidence for 2 hours at the system of reaction, respectively, and is this 1-hour temperature. (75 degrees C) It ripes. A temperature up is carried out to 95 degrees C after aging, 15g of hydrogen peroxides is dropped over 1 hour 36%, and it is this 2-hour temperature. (95 degrees C) It ripes. An acrylic acid is received in a sodium hydroxide 48% after aging termination. In addition, 0.7 mols of copolymers of neutralization and molecular weight 25,000 were obtained.

[0034] It is water to a reaction container with example of manufacture 2 agitator. 300g was taught and the temperature up was carried out to 75 degrees C in nitrogen-gas-atmosphere mind. Configuration -1 It is dropped applying what mixed 144g and 67g of methacrylic acids, 0.02 mols of 20% ammonium persulfate water solutions, and three 2-mercaptoethanol 2g persons to coincidence for 2 hours at the system of reaction, respectively, and is this 1-hour temperature. (75 degrees C) It ripes. A temperature up is carried out to 95 degrees C after aging, 10g of hydrogen peroxides is dropped over 1 hour 36%, and it is this 2-hour temperature. (95 degrees C) It ripes. A methacrylic acid is received in a sodium hydroxide 48% after aging termination. In addition, 0.7 mols of copolymers of neutralization and molecular weight 32,000 were obtained.

[0035] It is water to a reaction container with example of manufacture 3 agitator. 370g was taught and the temperature up was carried out to 75 degrees C in nitrogen-gas-atmosphere mind. Configuration -1 It is dropped applying what mixed 215g, maleic-acid monosodium 71g, and 20g of sodium allylsulfonate, 0.01 mols of 20% ammonium persulfate water solutions, and three 2-mercaptoethanol 3g persons to coincidence

for 2 hours at the system of reaction, respectively, and is this 1-hour temperature. (75 degrees C) It ripens. A temperature up is carried out to 95 degrees C after aging, 15g of hydrogen peroxides is dropped over 1 hour 36%, and it is this 2-hour temperature. (95 degrees C) It ripens. After aging termination, the sodium hydroxide was added 10% and the copolymer of neutralization and molecular weight 38,000 was obtained to pH7.

[0036] It is water to a reaction container with example of manufacture 4 agitator. 300g was taught and the temperature up was carried out to 75 degrees C in nitrogen-gas-atmosphere mind. Configuration -2 It is dropped applying what mixed 145g and 76g of methacrylic acids, 0.02 mols of 20% ammonium persulfate water solutions, and three 2-mercaptoethanol 3g persons to coincidence for 2 hours at the system of reaction, respectively, and is this 1-hour temperature. (75 degrees C) It ripens. A temperature up is carried out to 95 degrees C after aging, 10g of hydrogen peroxides is dropped over 1 hour 36%, and it is this 2-hour temperature. (95 degrees C) It ripens. A methacrylic acid is received in a sodium hydroxide 48% after aging termination. In addition, 0.7 mols of copolymers of neutralization and molecular weight 45,000 were obtained.

[0037] It is water to a reaction container with example of manufacture 5 agitator. 400g was taught and the temperature up was carried out to 75 degrees C in nitrogen-gas-atmosphere mind. Configuration -3 It is dropped applying what mixed 276g, 57g of acrylic acids, and 20g of sodium methallylsulfonate, 0.02 mols of 20% ammonium persulfate water solutions, and three 2-mercaptoethanol 3g persons to coincidence for 2 hours at the system of reaction, respectively, and is this 1-hour temperature. (75 degrees C) It ripens. A temperature up is carried out to 95 degrees C after aging, 10g of hydrogen peroxides is dropped over 1 hour 36%, and it is this 2-hour temperature. (95 degrees C) It ripens. An acrylic acid is received in a sodium hydroxide 48% after aging termination. In addition, 0.7 mols of copolymers of neutralization and molecular weight 57,000 were obtained.

[0038] 1000g of water was taught to the reaction container with example of manufacture 6 agitator, and the temperature up was carried out to 75 degrees C in nitrogen-gas-atmosphere mind. Configuration -4 It is dropped applying what mixed 624g and 95g of sodium methallylsulfonate, 0.02 mols of 20% ammonium persulfate water solutions, and three 2-mercaptoethanol 3g persons to coincidence for 2 hours at the system of reaction, respectively, and is this 1-hour temperature. (75 degrees C) It ripens. A temperature up is carried out to 95 degrees C after aging, 10g of hydrogen peroxides is dropped over 1 hour 36%, and it is this 2-hour temperature. (95 degrees C) It ripens. After aging termination, the sodium hydroxide was added 10% and the copolymer of neutralization and molecular weight 98,000 was obtained to pH7.

[0039] It is water to a reaction container with example of manufacture 7 agitator. 400g was taught and the temperature up was carried out to 75 degrees C in nitrogen-gas-atmosphere mind. Configuration -3 It is dropped applying what mixed 276g and 57g [ of acrylic acids ], 76g [ of sodium methallylsulfonate ], and styrene sulfonic-acid sodium 10g, 0.02 mols of 20% ammonium persulfate water solutions, and three 2-mercaptoethanol 3g persons to coincidence for 2 hours at the system of reaction, respectively, and is this 1-hour temperature. (75 degrees C) It ripens. A temperature up is carried out to 95 degrees C after aging, 10g of hydrogen peroxides is dropped over 1 hour 36%, and it is this 2-hour temperature. (95 degrees C) It ripens. An acrylic acid is received in a sodium hydroxide 48% after aging termination. In addition, 0.7 mols of copolymers of neutralization and molecular weight 57,000 were obtained.

[0040] It is water to a reaction container with example of comparison manufacture 8 agitator. 250g was taught and the temperature up was carried out to 75 degrees C in nitrogen-gas-atmosphere mind. Configuration -5 It is dropped applying what mixed 154g and 76g of methacrylic acids, 0.01 mols of 20% ammonium persulfate water solutions, and three 2-mercaptoethanol 7g persons to coincidence for 2 hours at the system of reaction, respectively, and is this 1-hour temperature. (75 degrees C) It ripens. A temperature up is carried out to 95 degrees C after aging, 21g of hydrogen peroxides is dropped over 1 hour 36%, and it is this 2-hour temperature. (95 degrees C) It ripens. A methacrylic acid is received in a sodium hydroxide 48% after aging termination. 0.7 mols are added and they are neutralization and molecular weight. The copolymer of 145,000 was obtained.

[0041] It is water to a reaction container with example of comparison manufacture 9 agitator. 600g was taught and the temperature up was carried out to 75 degrees C in nitrogen-gas-atmosphere mind. Configuration -6 It is dropped applying what mixed 495g and 65g of acrylic acids, 0.01 mols of 20% ammonium persulfate water solutions, and three 2-mercaptoethanol 5g persons to coincidence for 2 hours at the system of reaction, respectively, and is this 1-hour temperature. (75 degrees C) It ripens. A temperature up is carried out to 95 degrees C after aging, 15g of hydrogen peroxides is dropped over 1 hour 36%, and it is this 2-hour temperature. (95 degrees C) It ripens. An acrylic acid is received in a sodium hydroxide 48%

after aging termination. In addition, 0.7 mols of copolymers of neutralization and molecular weight 65,000 were obtained.

[0042] It is water to a reaction container with example of comparison manufacture 10 agitator. 450g was taught and the temperature up was carried out to 75 degrees C in nitrogen-gas-atmosphere mind. Configuration -7 It is dropped applying what mixed 286g and 65g of acrylic acids, 0.01 mols of 20% ammonium persulfate water solutions, and three 2-mercaptoethanol 5g persons to coincidence for 2 hours at the system of reaction, respectively, and is this 1-hour temperature. (75 degrees C) It ripes. A temperature up is carried out to 95 degrees C after aging, 15g of hydrogen peroxides is dropped over 1 hour 36%, and it is this 2-hour temperature. (95 degrees C) It ripes. An acrylic acid is received in a sodium hydroxide 48% after aging termination. In addition, 0.7 mols of copolymers of neutralization and molecular weight 32,000 were obtained.

[0043] It is water to a reaction container with example of comparison manufacture 11 agitator. 250g was taught and the temperature up was carried out to 75 degrees C in nitrogen-gas-atmosphere mind. It is dropped applying what mixed 46g and 65g of acrylic acids for the configuration -8, 0.01 mols of 20% ammonium persulfate water solutions, and three 2-mercaptoethanol 6g persons to coincidence for 2 hours at the system of reaction, respectively, and is this 1-hour temperature. (75 degrees C) It ripes. A temperature up is carried out to 95 degrees C after aging, 16g of hydrogen peroxides is dropped over 1 hour 36%, and it is this 2-hour temperature. (95 degrees C) It ripes. An acrylic acid is received in a sodium hydroxide 48% after aging termination. In addition, 0.7 mols of copolymers of neutralization and molecular weight 97,000 were obtained.

[0044] The contents and the notation of a dispersant which were used for the example other than the comparison polymer of a copolymer are shown below.

The notation NS of a dispersant: Naphthalene system admixture (my tee 150; Kao Corp. make)

The notation MS of a dispersant: Melamine system admixture (my tee 150V-2; Kao Corp. make) .

[0045] The combination conditions of the evaluation concrete as concrete admixture are shown in Table 1.

[0046]

[Table 1]

コンクリート配合と使用材料

W / C (%)	s / a (%)	単 位 量 (kg/m <sup>3</sup> )			
		C	W	S	G
40.0	43.0	400	160	766	1030
使用材料 W : 水道水 C : 中央普通ポルトランドセメント 比重=3.16 S : 紀の川産川砂 比重=2.56 G : 宝塚産碎石 比重=2.62 s / a : 砂 / 砂 + 砂利 (容積率)					

[0047] Manufacture of concrete is a tilting drum mixer about an ingredient and admixture by the concrete combination shown in Table 1. It kneaded for 25rpm x 3 minutes, and adjusted. An air content and fluidity (slump index) It is 4rpm after measurement and to a pan. It was made to rotate for 60 minutes and the air content and slump index (cm) of 60 minutes after were measured. It is a cellular taking agent so that an air content may become 4\*\*0.5 % after concrete adjustment. (bottle ZORU: Yamaso Chemical CO., LTD. make) And defoaming agent (NIKOFIKKUSU: day flower chemistry company make) It adjusted. Moreover, it adjusted with the addition of this invention and comparison admixture so that an initial slump index might be set to 20\*\*1cm. (an addition expresses the addition to cement) . A slump index is JIS-A1101. It measured by law. A measurement result is shown in Table 2.

[0048]

[Table 2]

区分	混和剤記号	添加量*1 (%)	空気量 (%)		スランプ値(cm)	
			直 後	60分後	直 後	60分後
本 発 明 品	製造例 1	0.27	4.1	3.8	20.5	16.5
	製造例 2	0.25	4.2	4.0	20.0	16.5
	製造例 3	0.21	4.0	3.9	20.5	16.0
	製造例 4	0.23	4.3	4.0	20.5	16.5
	製造例 5	0.24	4.1	3.8	20.0	16.5
	製造例 6	0.22	4.2	3.9	19.5	17.5
	製造例 7	0.24	4.3	3.8	20.5	16.0
	製造例 3 + N S	0.20 0.10	4.2	3.8	20.5	17.5
	製造例 3 + M S	0.20 0.11	4.0	3.7	20.0	16.0
	製造例 8	0.42	4.3	2.5	20.0	12.5
比 較 品	製造例 9	0.35	4.1	2.8	20.0	13.0
	製造例 10	0.28	4.3	5.9	20.5	15.7
	製造例 11	0.35	4.1	5.8	20.5	11.5
	N S	0.56	4.0	2.2	20.0	9.5
	M S	0.57	4.2	2.5	20.5	9.0

\* 1 : セメントに対する固形分換算

[0049] Compared with a comparison article, as for the admixture of this invention, remarkable cellular holdout is accepted so that clearly [ in the evaluation result table 2 ]. And it excels in a fluidity and aging of a slump also shows little outstanding effectiveness.

[0050]

[Effect of the Invention] If the concrete admixture by this invention is added to a cement constituent, since there are little air content and fluid change, quality control of concrete will become easy over long duration.

[Translation done.]

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images  
problems checked, please do not report the  
problems to the IFW Image Problem Mailbox**